

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2020.03.001



氨基苄共聚物/ TiO_2 杂化物的 制备及其应用

李 坚, 贾 正, 宗式尧, 汪称意, 任 强

(常州大学 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164; 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:采用 Suzuki 偶合反应制备了不同 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)苄(FDMAEA)结构单元含量的 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)苄-9,9-二辛基苄共聚物(PF8FDMAEA)。采用溶剂热法制备了 TiO_2 纳米醇分散液,将其与 PF8FDMAEA 进行复合,得到 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物,并用于聚合物太阳能电池电子传输层。通过紫外光谱、荧光光谱和原子力显微镜等对 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物进行了表征,并研究了 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物作为电子传输层的聚合物太阳能电池性能。结果表明,PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物能够有效地提高聚合物太阳能电池的性能。以 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物为电子传输层,结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PC₆₁BM/(P₁/20% TiO_2)/Ag 的聚合物太阳能电池的光电转换效率可达 2.43%,比相应的无电子传输层的聚合物太阳能电池提升了 111%。

关键词:含氮聚苄;二氧化钛;杂化材料;电子传输层;聚合物太阳能电池

中图分类号: TB 33

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2020)03-0001-10

Preparation of Amine-Containing Fluorene Copolymers/ TiO_2 Hybrids and Its Application

LI Jian, JIA Zheng, ZONG Shiyao, WANG Chenyi, REN Qiang

(Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Poly[(9,9-bis(dimethylaminoethylpropanoate)-2,7-fluorene)-co-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] copolymers with different contents of 9,9-bis(dimethylaminoethylpropanoate)fluorene structural unit were synthesized by Suzuki coupling reaction. The nano TiO_2 alcohol dispersion was prepared by solvothermal method. The PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrids for electron transport layer of polymer solar cell

收稿日期: 2019-10-08。

作者简介: 李坚(1964—),男,江苏苏州人,博士,教授。E-mail: lijian@cczu.edu.cn

引用本文: 李坚,贾正,宗式尧,等.氨基苄共聚物/ TiO_2 杂化物的制备及其应用[J].常州大学学报(自然科学版),2020,32(3):1-10.

were obtained by blending PF8FDMAEA and TiO_2 alcohol dispersion. The PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrid were characterized by UV-Vis absorption spectra, fluorescence emission spectra and atomic force microscopy. The performance of polymer solar cells with PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrids as electron transport layers was investigated. It was found that the performance of polymer solar cells can be effectively improved by the PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrids electron transporting layer. The power conversion efficiency of the polymer solar cell with PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrid as the electron transport layer and structure of ITO/PEDOT : PSS/P3HT-PC₆₁ BM/(P₁/20% TiO_2)/Ag was 2.43%, which was 111% higher than that of polymer solar cells without the corresponding electron transporting layer.

Key words: nitrogen-containing polyfluorenes; TiO_2 ; hybrid materials; electron transport layer; polymer solar cell

聚合物太阳能电池经过多年的发展,性能得到了很大提高,但电池的光电转换效率和稳定性还需进一步改善^[1]。为了提高器件的稳定性和能量转化效率,需要改善器件的电荷迁移能力和制备工艺。为此,JIN 等^[2]以 PEIE 作聚电解质,抑制了 ZnO 纳米棒表面的氧缺陷,提高了电荷迁移率并降低了器件的漏电流,使得器件具有极高的稳定性;HE 等^[3]使用无机金属化合物或水/醇溶性的小分子/高分子材料作为聚合物太阳能电池的电子传输层,特别是可溶液加工的水/醇溶性的小分子/高分子材料的开发和使用,使得聚合物太阳能电池的制备工艺得到了简化,并且大幅度提高了器件的性能。此外,界面工程是实现更好的能级对准,消除光电流滞后,延缓载流子复合以及提高器件长期稳定性的有效途径。WU 等^[4]在基底上制备了不同形貌的 TiO_2 ,使用由 TiO_2 致密层和一维纳米线构成的双层电子传输层薄膜,制备出的器件效率超过 16%。这种双层电子传输层薄膜可以同时阻挡空穴的注入并增强电子提取,降低了界面重组损失,从而提高器件性能。但目前常用的无机金属化合物 TiO_2 仍需高温处理才能得到高电子迁移率的薄膜,且成膜性较差。而水/醇溶性的小分子/高分子材料,其可加工性良好,但其电子迁移率相对于无机金属化合物 TiO_2 仍有待提高。

本文采用 Suzuki 偶合反应制备了 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴-9,9-二辛基芴共聚物^[5],并通过溶剂热法制备了 TiO_2 纳米醇分散液^[6],将两者复合形成 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物。该杂化材料结合了共轭聚合物、无机半导体以及纳米材料的优越性,将其应用于聚合物太阳能电池电子传输层,系统研究了聚合物结构、 TiO_2 含量、杂化物退火温度和杂化物厚度对电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯硼酸,濮阳惠成化工有限公司,分析纯;溴代苯,上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯;四(三苯基膦)钯,陕西开达化工有限责任公司,分析纯;碳酸钾,江苏强盛功能化学股份有限公司,分析纯;2,7-二溴-9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴(FDMAEA)^[5]、2,7-二溴-9,9-二辛基芴、2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴^[7],自制;甲苯,工业级,精制后使用;邻二氯苯,阿拉丁公司,分析纯;PEDOT:PSS,德国贺利氏有限公司,化学纯;聚(3-己基噻吩)(P3HT),武汉卓鑫科技有限公司,化学纯;PC₆₁ BM,武汉卓鑫科技有限公司,化学纯;丙酮,工业级,精制后使用;无水甲醇,江苏强盛功能化学股份有限公司,分析纯;异丙醇,上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯;氯仿,上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯。

实验中使用的测试仪器主要有 400 MHz 核磁共振谱仪;UV-2450 型紫外-可见分光光度计;LS45 型荧光光谱仪;NanoMan VS 型原子力显微镜;太阳能电池测试系统。

1.2 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)苄-9,9-二辛基苄共聚物的合成

依次将 0.31 g(0.5 mmol)2,7-二溴-9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)苄,0.32 g(0.5 mmol)2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基苄,0.01 g 四(三苯基膦)钯,0.56 g K₂CO₃,10 mL 甲苯,3 mL 水加入装有搅拌子的 100 mL 三口烧瓶,氮气氛围下 90 ℃ 反应 24 h,先后加入 0.061 g 苯硼酸和 52 μL 溴代苯,各反应 2 h。反应结束,甲醇沉淀,过滤,烘干,所得的产物经柱层析进行提纯(固定相为中性氧化铝,流动相为 THF)得到 0.324 g 黄色聚合物,产率为 52%。该共聚物中 FDMAEA 的物质的量分数为 50%,记为 P₁。使用相同的方法制备含结构单元 FDMAEA 物质的量分数分别为 40%,30%的共聚物,记为 P₂,P₃。

1.3 TiO₂纳米醇分散液的制备

采用溶剂热法制备二氧化钛纳米分散液。在室温下取 25 mL 无水甲醇,4 mL 钛酸四丁酯和 0.4 mL 冰醋酸于 50 mL 的烧杯中混合,磁力搅拌 10 min 后得到溶液 A。另取 5 mL 无水甲醇和 1.3 mL 去离子水于 10 mL 的烧杯中混合,超声处理 5 min 后得到溶液 B。在磁力搅拌的条件下将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中,滴加完毕后继续搅拌 20 min,得到半透明状的 TiO₂溶胶。最后将 TiO₂溶胶倒入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,将反应釜密封后放入 150 ℃ 的烘箱中反应 6 h,反应结束后冷却至室温,即得到半透明的 TiO₂纳米分散液。通过固含量的测试,分散液中 TiO₂的质量浓度为 30 mg/mL。

1.4 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物的制备

将 1.3 中制备的 TiO₂纳米分散液,用 0.45 μm 的滤头过滤后置于玻璃瓶中。随后称取 1.2 中制备的醇溶性共轭聚合物溶于无水甲醇中,配成 3 mg/mL 的溶液,待聚合物溶解完全后用 0.45 μm 的滤头过滤,并将滤液与 TiO₂纳米分散液进行共混,共混液经超声处理 15 min 后得到稳定的、半透明状的醇溶性共轭聚合物/TiO₂分散液。将所制得的醇溶性共轭聚合物/TiO₂分散液以 4 000 r/min 的转速旋涂 30 s 将其旋涂在经等离子处理后的玻璃基底上,得到醇溶性共轭聚合物/TiO₂杂化材料,最后将杂化物在 100 ℃ 的烘箱中烘干即可。

1.5 聚合物太阳能电池的制备

制备的是平面有机本体异质结太阳能电池,钢锡氧化物(ITO)透明电极作为阳极,PEDOT:PSS 为 空穴传输层,P3HT 与 PC₆₁BM 共混物为活性层,PF8FDMAEA/TiO₂杂化物为电子传输层,金属银电极作为阴极,具体的器件结构如图 1 所示。

1.5.1 空穴传输层的制备

将 PEDOT:PSS 用 0.45 μm 的水系滤头过滤,滴两滴于 ITO 玻璃表面将其铺满,调节第一转速 600 r/min,旋涂时间 9 s,第二转速 2 000 r/min,旋涂时间 30 s,最后将其放置于在真空烘箱中 150 ℃ 热退火,退火时间为 20 min。

1.5.2 活性层的制备

将聚合物 P3HT 与 PC₆₁BM 以 1:1 的质量比加入一定量的邻二氯苯溶剂中,配成 40 mg/mL 的混合溶液,并搅拌过夜。旋涂时,先用氯仿溶剂以

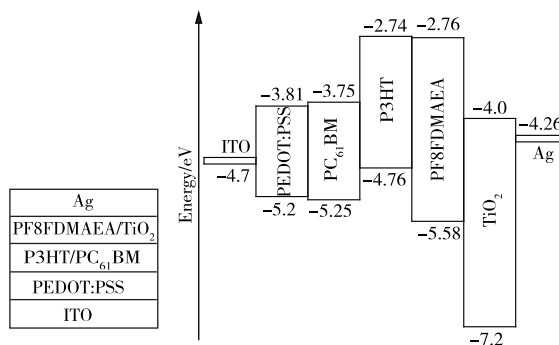


图1 太阳能电池器件结构以及能级示意图

Fig.1 Structure and energy level diagram of polymer solar cell

2 000 r/min 的转速旋涂 30 s 将 PEDOT:PSS 表面清洗一遍,再将配置的活性层溶液用 0.45 μm 滤头过滤,调整第一转速 600 r/min 旋涂 9 s,第二转速 2 000 r/min 旋涂 30 s,旋涂于 PEDOT:PSS 表面,最后将其放置于真空烘箱中 150 $^{\circ}\text{C}$ 退火 20 min 待用。

1.5.3 电子传输层的制备

参照 1.4 制备 PF8FDMAEA/ TiO_2 分散液,随后以 4 000 r/min 的转速旋涂 30 s 将其旋涂在活性层表面,最后将其放置于真空烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 退火 20 min 待用。

1.5.4 阴极的制备

以 Ag 作为阴极材料,采用真空热蒸发镀膜机将银沉积在电子传输层表面,热蒸发时,真空度为 1.5×10^{-3} Pa,沉积速率为 0.5~0.6 nm/s,沉积厚度为 200 nm。

1.6 测试与表征

1.6.1 核磁共振氢谱测试

采用瑞士布鲁克公司生产的 Bruker DMX-400MHz 型核磁共振谱仪表征单体和聚合物的结构,内标为四甲基硅烷(TMS),所用溶剂为氘代氯仿,在常温下测定。

1.6.2 紫外吸收光谱测试

采用日本津岛公司生产的 Shimadzu UV-2450 型紫外-可见分光光度计,测定聚合物在四氢呋喃溶液中的紫外吸收和薄膜的紫外吸收。

1.6.3 荧光发射光谱测试

采用英国生产的 LS-45 型荧光分光光度计,测定聚合物在溶液中的荧光发射光谱和薄膜的荧光光谱,激发波长为 380 nm。

1.6.4 杂化物的 AFM 表征

采用布鲁克公司的 NanoMan VS 型原子力显微镜对杂化物的表面形貌进行表征,使用轻敲模式。制样时将 PF8FDMAEA/ TiO_2 分散液旋涂在玻璃基底上,待干燥后进行测试。

1.6.5 太阳能电池的性能测试

采用美国吉时利仪器股份有限公司的 Keithley 2400 型测试仪对聚合物太阳能电池器件的 J - V 曲线进行测定,测定时采用 CHF-XM500 型氙灯光源系统模拟 AM 1.5G 太阳光照($100 \text{ MW}/\text{cm}^2$)。空气环境下测定太阳能电池的 J - V 曲线。

2 结果与讨论

2.1 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴-9,9-二辛基芴共聚物的合成及结构表征

9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴-9,9-二辛基芴共聚物采用 Suzuki 偶合反应制备。首先利用迈克尔加成法合成了 2,7-二溴-9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴(FDMAEA),然后通过 Suzuki 偶合法将 FDMAEA 与 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴、2,7-二溴-9,9-二辛基芴不同物质的量比反应,得到不同 FDMAEA 含量的共聚物 P_1 , P_2 , P_3 。单体 FDMAEA 和共聚物 PF8FDMAEA 的具体合成路线如图 2 所示。

对所合成的共聚物 PF8FDMAEA 进行结构表征,所用溶剂为氘代氯仿,其核磁共振氢谱图如图 3 所示。其中化学位移为 7.40~8.00 的峰 a 为苯环上的质子氢,化学位移为 3.92~4.06 的峰 b 为 FDMAEA 结构单元上靠近酯基的亚甲基上的质子氢,化学位移为 1.70~1.90 的峰 c 为辛基芴结构单元上与芴 9 号 C 相连的亚甲基上的质子氢。图中质子氢峰的积分面积比 $S_a : S_b : S_c = 3.03 : 1 : 0.98$,与理

论比 $S_a : S_b : S_c = 3 : 1 : 1$ 接近,表明成功合成了聚合物 P_1 。

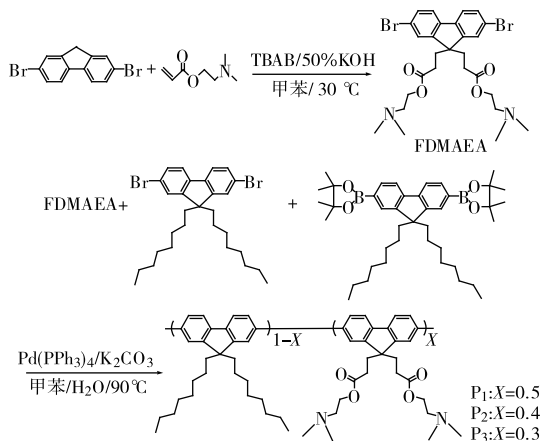


图 2 共聚物的合成路线

Fig.2 Synthetic route of copolymers

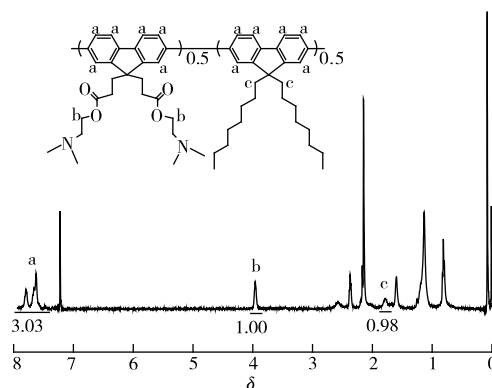


图 3 PF8FDMAEA(P_1) 的核磁共振氢谱图

Fig.3 ^1H NMR spectra of PF8FDMAEA(P_1)

2.2 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物的光学性能

2.2.1 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物的紫外-可见吸收光谱

PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物中聚合物 PF8FDMAEA 和 TiO₂ 分子间存在一定的相互作用,因此通过紫外-可见吸收光谱对不同 TiO₂ 含量的杂化物进行了研究。图 4 为聚合物 P_1 和不同 TiO₂ 含量杂化物的紫外-可见吸收光谱图。从图中可以发现,相比于 P_1 的吸收光谱,随着 TiO₂ 含量(20%, 30%, 40% 均为 TiO₂ 相对于共聚物的质量分数)的增加,杂化物在 300 nm 左右出现一个吸收峰,为 TiO₂ 的吸收峰,并且吸收峰的强度逐渐的增大。 P_1 /20% TiO₂ 杂化物在 385 nm 出现一个吸收峰,为聚合物 P_1 的吸收峰,相应的 P_1 /30% TiO₂ 杂化物和 P_1 /40% TiO₂ 杂化物分别在 382 nm 和 379 nm 处出现聚合物 P_1 的吸收峰,而纯 P_1 膜的吸收峰在 389 nm 处。对比可知,随着杂化物中 TiO₂ 含量的增加, P_1 的吸收峰发生了蓝移,且蓝移的程度不断变大。分析认为,这是由于聚合物侧链上的胺基基团和 TiO₂ 之间的相互作用随着 TiO₂ 含量的增大而增强,主链的有效共轭长度变短^[8],使得杂化物中聚合物的吸收峰发生了蓝移。

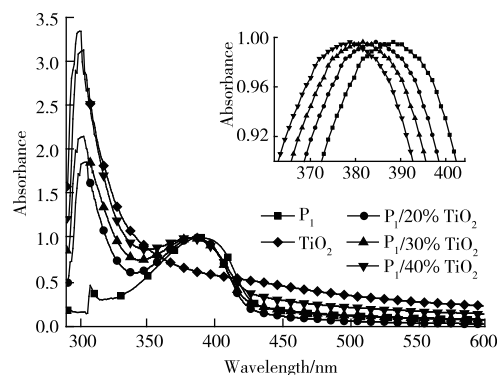


图 4 P_1 和不同 TiO₂ 含量杂化物的紫外吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of P_1 and TiO₂ hybrids

2.2.2 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物的荧光发射光谱

PF8FDMAEA 在光的激发下会发出蓝色的荧光,即具有光致发光现象。在 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化材料中,TiO₂ 的存在可能会对 PF8FDMAEA 的光致发光产生一定的影响,因此对不同比例的 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化材料的荧光性质进行了研究。图 5 为 P_1 和不同 TiO₂ 含量杂化物的荧光光谱图。从图中可以看出,PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物的荧光发射强度比纯的 P_1 膜要低,即 TiO₂ 的存在使得 P_1 发生了明显的荧光猝灭现象。之前有报道,PETRELLA 等^[9]发现将改性后的 TiO₂ 纳米粒子与 MEH-PPV 进行共混,观察到了荧光猝灭现象,表明 MEH-PPV 与 TiO₂ 纳米粒子的界面存在着电荷的分

离和传输过程。由此可知,PF8FDMAEA/TiO₂杂化材料出现荧光猝灭现象是因为 PF8FDMAEA 和 TiO₂ 之间存在着电荷转移过程。因为在 PF8FDMAEA/TiO₂杂化材料中 TiO₂与 PF8FDMAEA 有着较强的相互作用,且 TiO₂具有较高的载流子迁移率和较强的电子亲和力,因此,当 PF8FDMAEA 吸收光子能量后电子由基态跃迁到激发态,部分电子会向 TiO₂转移,剩余的激发态电子则以辐射跃迁的方式回到基态释放出荧光,使得跃迁回基态的电子变少,因此造成 PF8FDMAEA 的荧光发射强度降低,产生荧光猝灭现象。当 TiO₂含量增加,向 TiO₂转移的激发态电子数目越多,跃迁回基态的电子越少,荧光发射强度变得更低。当 TiO₂含量为 20% 的时候,荧光猝灭现象已经非常明显, TiO₂含量再增大时对 PF8FDMAEA 的荧光发射强度影响不大。因此,在 PF8FDMAEA/TiO₂杂化材料中,PF8FDMAEA 与 TiO₂之间存在着电子转移过程,从而使得杂化材料出现明显的荧光猝灭现象。

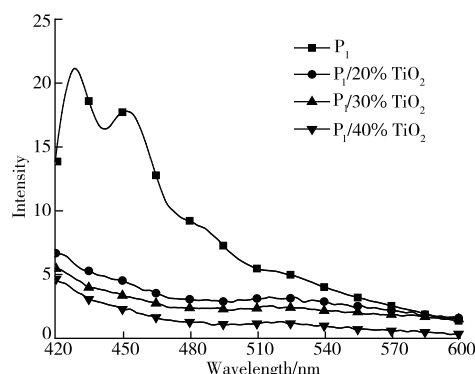


图5 P₁和不同 TiO₂含量杂化物的荧光光谱图

Fig.5 PL spectra of P₁ and different TiO₂ hybrids

度变得更低。当 TiO₂含量为 20% 的时候,荧光猝灭现象已经非常明显, TiO₂含量再增大时对 PF8FDMAEA 的荧光发射强度影响不大。因此,在 PF8FDMAEA/TiO₂杂化材料中,PF8FDMAEA 与 TiO₂之间存在着电子转移过程,从而使得杂化材料出现明显的荧光猝灭现象。

2.3 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物的形貌

采用 AFM 对 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物薄膜的表面形貌和粗糙度进行了表征,图 6 为 3 种不同 TiO₂含量的 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物的 AFM 的高度图和三维形貌图。从图中可以发现,所制备的 3 种 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物的形貌相似,都较为平滑,P₁/20% TiO₂,P₁/30% TiO₂和 P₁/40% TiO₂杂化物的均方根粗糙度(RMS)分别为 6.7,7.9,9.8 nm,平坦的表面表明 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物能够完全覆盖活性层,避免了活性层与 Ag 电极的直接接触。较小的粗糙度也表明光滑的杂化物表面孔洞较少,可以与活性层表面形成更好的接触,有利于电荷的传输。

2.4 以 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物为电子传输层的聚合物太阳能电池

2.4.1 PF8FDMAEA/TiO₂杂化物中共聚物结构对电池性能的影响

PF8FDMAEA 作为活性层和阴极之间的中间层,可以有效获得电子,并抑制激子的复合,当共聚物链上胺基含量不同时,提取与传输电子的能力也会不同。因此当 PF8FDMAEA 侧链胺基含量发生变化时,会对器件的性能产生一定的影响,由此,研究了共聚物结构的变化对器件性能的影响。器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PC₆₁BM/PF8FDMAEA/Ag,其中 PF8FDMAEA 分别为 1.2 中制备的 P₁,P₂以及 P₃。

图 7 为共聚物在不同结构条件下器件的 J-V 曲线图,表 1 为器件具体的性能数据。结合 J-V 曲线和器件的性能数据可以看出,与不含电子传输层的器件相比,使用 PF8FDMAEA 作为器件的电子传输层时,器件的性能有一定的提高,器件效率从 1.15% 提升到 1.26%。这是因为共聚物 PF8FDMAEA 的加入增强了金属电极和活性层之间的电荷传输性能,从而提高了器件性能。随着 PF8FDMAEA 中胺基苄结构单元含量的增加,器件的性能逐渐提高,当 PF8FDMAEA 中 FDMAEA 结构单元含量为 50% 时,电池的性能最佳,效率为 2.00%。这是因为随着 PF8FDMAEA 中胺基苄含量增大,聚合物侧链上胺基含量变大,进一步提高了电子的传输性能,电子更容易从活性层向 Ag 电极移动,电池的性能得以提高。因此,在 PF8FDMAEA 中,共聚物选用 P₁时器件性能最佳。

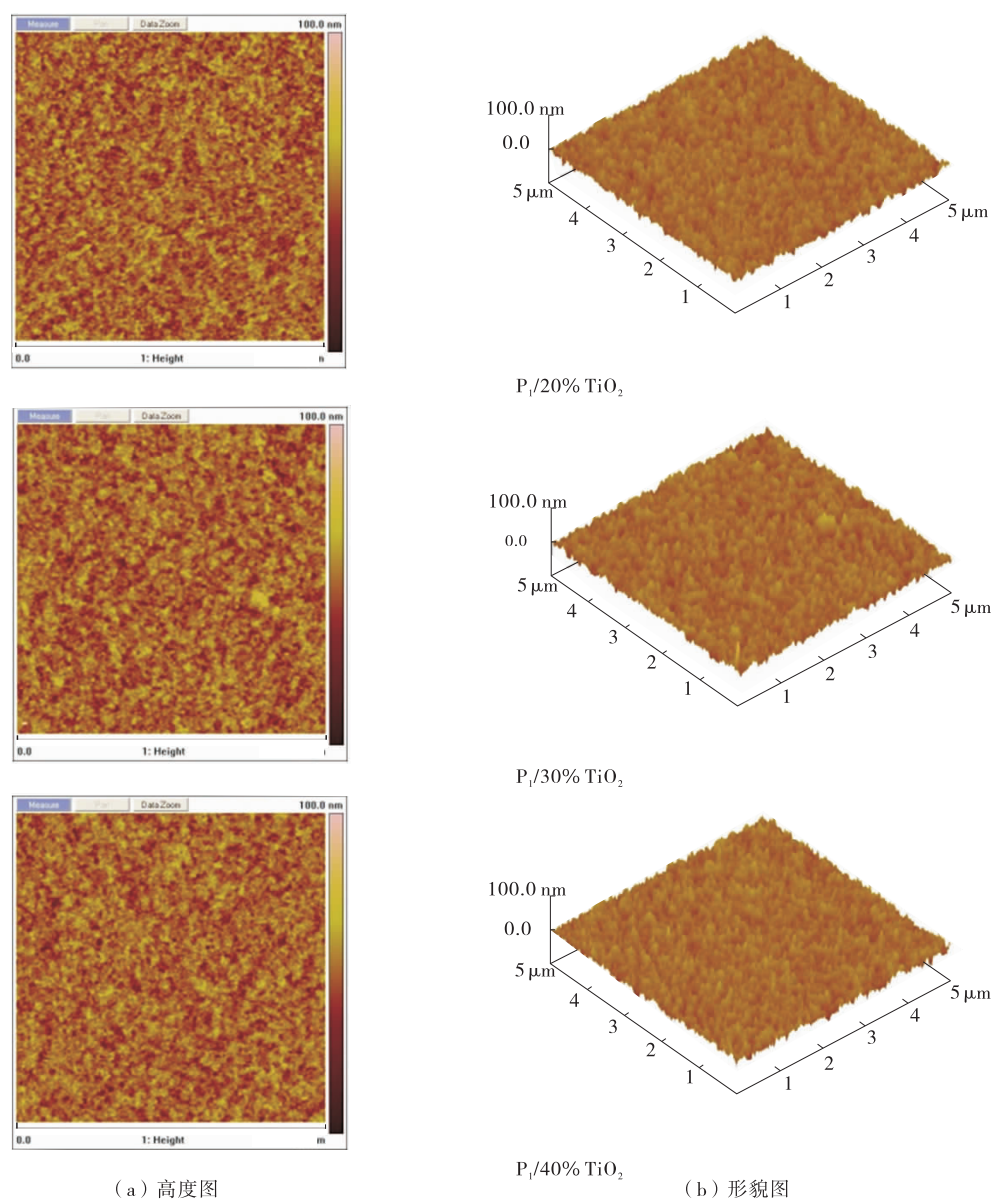


图 6 3 种不同 TiO_2 含量杂化物的 AFM 图

Fig.6 AFM images of three different TiO_2 hybrid films

2.4.2 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物中 TiO_2 含量对电池性能的影响

TiO_2 粒子具有较高的电子迁移率和电子亲和力,在 PF8FDMAEA 溶液中加入 TiO_2 分散液能够提高器件中电子的传输性能。因此研究了 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物中 TiO_2 含量对器件性能的影响。器件的结构为 ITO/PEDOT : PSS/P3HT-PC₆₁BM/(P₁/ TiO_2)/Ag,其中 P₁/ TiO_2 杂化物中 TiO_2 含量分别为 0%,20%,30%和 40%。

图 8 为 P₁/ TiO_2 杂化物中不同 TiO_2 含量时电池的 J - V 曲线图,表 2 为电池具体的性能数据。结合 J - V 曲线图和器件的性能数据可以看出,不使用 TiO_2 时,所制电池的性能最差,效率仅有 1.26%。当 P₁/ TiO_2 杂化物中 TiO_2 的比例为 20%时,电池的性能最优,效率为 2.43%。当 TiO_2 的比例增大到 30%和 40%时,电池的性能出现一定的下降,效率分别为 1.73%和 1.61%。所以 P₁/ TiO_2 杂化物中 TiO_2 含量为 20%时器件性能最佳。

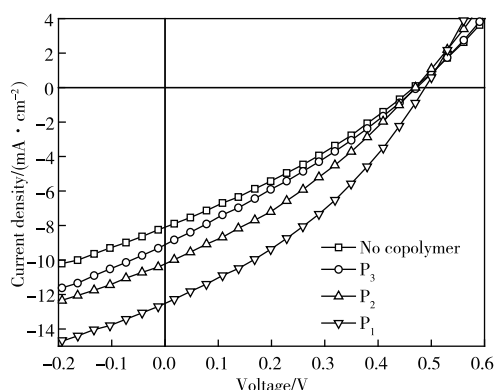


图 7 共聚物不同结构时器件的 J - V 曲线

Fig.7 J - V curves of devices with copolymers of different structures

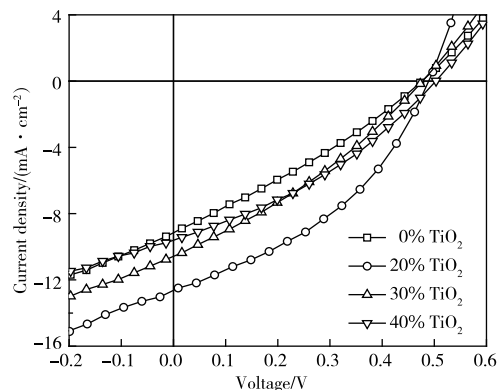


图 8 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物中不同 TiO_2 含量时器件的 J - V 曲线

Fig.8 J - V curves of devices with different TiO_2 contents in PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrids

表 1 共聚物不同结构时器件的性能

Table 1 Performance of devices with copolymers of different structures

Polymers	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\gamma_{FF}/$ %	$\eta_{PCE}/$ %
None	0.455	8.09	31.3	1.15
P_3	0.457	9.12	30.3	1.26
P_2	0.470	10.10	33.3	1.53
P_1	0.483	12.50	33.2	2.00

表 2 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物中不同 TiO_2 含量时电池的器件性能

Table 2 Performance of devices with different TiO_2 contents in PF8FDMAEA/ TiO_2 hybrids

TiO_2 content/ %	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\gamma_{FF}/$ %	$\eta_{PCE}/$ %
0	0.457	9.12	30.4	1.26
20	0.492	12.7	39.5	2.43
30	0.479	10.56	34.2	1.73
40	0.476	9.67	33.7	1.61

2.4.3 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物的退火温度对电池性能的影响

热退火处理过程是太阳能电池器件制备过程中一道非常重要的工序,经过热退火处理可以改变薄膜的形貌和内部结构,进而会对器件的性能产生影响^[10]。因此,以 $P_1/20\% \text{TiO}_2$ 杂化物为电子传输层,分别对杂化物退火处理和不退火处理,退火时的温度分别为 80, 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 120 $^{\circ}\text{C}$,退火时间均为 20 min,以此来研究 PF8FDMAEA/ TiO_2 杂化物的退火温度对电池性能的影响,电池结构为 ITO/PEDOT : PSS/P3HT-PC₆₁BM/($P_1/20\% \text{TiO}_2$)/Ag。

图 9 为 $P_1/20\% \text{TiO}_2$ 杂化物在不同温度下器件的 J - V 曲线图,表 3 为电池具体的性能数据。结合 J - V 曲线和器件的性能数据可以看出, $P_1/20\% \text{TiO}_2$ 杂化物经热退火处理后器件性能得到明显改善。未退火处理时,器件短路电流(J_{sc})为 8.94 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,光电转换效率(η_{PCE})仅有 1.35%,而经过 80 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理之后,器件 J_{sc} 为 12.02 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, η_{PCE} 达到 2.05%。短路电流和光电转换效率较未热退火处理的器件都得到提高,这也证明了热退火处理确实可以改善器件的性能。在经过热退火处理时,退火温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 的器件效率为 2.43%,明显优于经 80 $^{\circ}\text{C}$ 和 120 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理的器件,100 $^{\circ}\text{C}$ 退火的器件 J_{sc} , 填充因子 γ_{FF} 和 η_{PCE} 都较高,说明在经 100 $^{\circ}\text{C}$ 退火后杂化物有利于电子的提取和传输,这可能归因于退火后杂化物内部结构变得紧密和有序,表面形貌得到改善,优化了电极与光活性层的欧姆接触。所以退火温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时器件性能最佳。

2.4.4 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物厚度对电池性能的影响

在太阳能电池器件中,各层薄膜的厚度都会影响器件的性能,对于电子传输层而言,需要具有足够的厚度以保证有效的电子传输,但较厚的电子传输层可能会产生较大的串联电阻^[11],进而阻碍电子的传输,导致器件的性能下降。因此,课题组研究了 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物的厚度对电池性能的影响。器件的结构为 ITO/PEDOT : PSS/P3HT-PC₆₁ BM/(P₁/20% TiO₂)/Ag,分别配制聚合物质量浓度为 3,6,9,12 mg/mL 且 TiO₂ 含量均为 20% 的分散液,将其以 4 000 r/min 的转速旋涂 30 s 于活性层表面,沉积出 3 种不同厚度的杂化物,再用表面轮廓仪测出其厚度分别为 11,20,32,49 nm,退火温度为 100 ℃。

图 10 为 P₁/20% TiO₂ 杂化物在不同厚度下电池的 *J*-*V* 曲线图,表 4 为电池具体的性能数据。从图和表中可以发现随着 P₁/20% TiO₂ 杂化物厚度从 11 nm 增大到 49 nm,电池的性能在不断下降。当厚度为 11 nm 时,电池的 *J*_{sc} 为 12.7 mA · cm⁻²,*γ*_{FF} 为 39.5%,*η*_{PCE} 达到 2.43%,而厚度为 49 nm 时,其 *J*_{sc} 仅为 5.31 mA · cm⁻²,*γ*_{FF} 下降到 30.6%,*η*_{PCE} 为 0.78%。这可能是因为厚度的增大,使得电池的串联电阻变大,因此测出不同厚度下电池的串联电阻分别为:11 nm,85 Ω;20 nm,131 Ω;32 nm,187 Ω;49 nm,228 Ω。由此可知,串联电阻的增大,使得电荷的传输性能降低,从而导致电池性能的下降。因此,选用聚合物质量浓度为 3 mg/mL 并且 TiO₂ 含量为 20% 的分散液时器件的性能最佳。

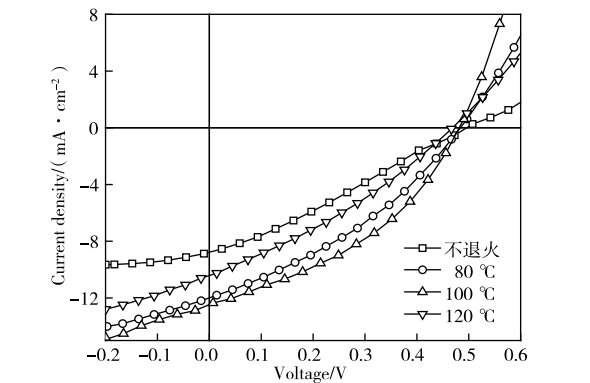


图 9 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物不同退火温度下器件的 *J*-*V* 曲线

Fig.9 *J*-*V* curves of devices of PF8FDMAEA/TiO₂ hybrids films under different annealing temperatures

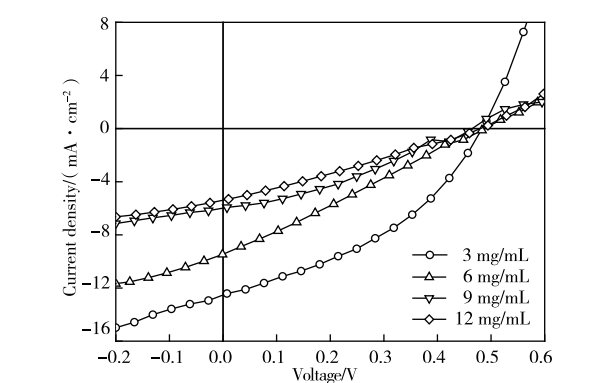


图 10 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物不同厚度下电池的 *J*-*V* 曲线

Fig.10 *J*-*V* curves of devices at different thickness of PF8FDMAEA/TiO₂ hybrids

表 3 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物不同退火温度下器件性能

Table 3 Performance of devices of PF8FDMAEA/TiO₂ hybrids films under different annealing temperatures

Temperature/ ℃	<i>V</i> _{oc} / V	<i>J</i> _{sc} / (mA · cm ⁻²)	<i>γ</i> _{FF} / %	<i>η</i> _{PCE} / %
unannealed	0.491	8.94	30.7	1.35
80	0.492	12.02	34.6	2.05
100	0.492	12.7	39.5	2.43
120	0.489	10.7	31.1	1.55

表 4 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物不同厚度下电池的器件性能

Table 4 Performance of devices at different thickness of PF8FDMAEA/TiO₂ hybrids

Thickness/ nm	<i>V</i> _{oc} / V	<i>J</i> _{sc} / (mA · cm ⁻²)	<i>γ</i> _{FF} / %	<i>η</i> _{PCE} / %
11	0.492	12.7	39.5	2.43
20	0.489	9.47	31.2	1.45
32	0.473	5.93	31.1	0.87
49	0.480	5.31	30.6	0.78

3 结 论

采用 Suzuki 偶合反应成功制备了 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴-9,9-二辛基芴共聚物,并通过溶剂热法制备了二氧化钛纳米醇分散液,进一步成功制备了 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物。研究发现,随着 TiO₂ 含量的增加,PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物中共聚物的吸收峰发生了蓝移,并且荧光发射峰发生明显猝灭,PF8FDMAEA 和 TiO₂ 之间存在着良好的电荷转移性能。所制备的 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物薄膜具有较光滑的表面。将 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物作为电子传输层应用于聚合物太阳能电池中,系统的分析了杂化物的制备条件对电池性能的影响。结果表明:PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物能够有效地提高聚合物太阳能电池的性能。以 PF8FDMAEA/TiO₂ 杂化物为电子传输层,结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT-PC₆₁BM/(P₁/20%TiO₂)/Ag 的聚合物太阳能电池的 η_{PCE} 为 2.43%,比相应的无电子传输层的聚合物太阳能电池提升了 111%。

参考文献:

- [1] KREBS F, NORRMAN K. Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing[J]. Progress in Photovoltaics Research & Applications, 2010, 15(8): 697-712.
- [2] JIN W Y, GINTING R T, JIN S H, et al. Highly stable and efficient inverted organic solar cells based on low-temperature solution-processed PEIE and ZnO bilayers[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(10): 3784-3791.
- [3] HE Z C, ZHONG C M, SU S J, et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure[J]. Nature Photonics, 2012, 6(9): 593-597.
- [4] WU W Q, HUANG F, CHEN D, et al. Solvent-mediated dimension tuning of semiconducting oxide nanostructures as efficient charge extraction thin films for perovskite solar cells with efficiency exceeding 16%[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(7): 1502027.
- [5] 宗式尧, 陈柏祥, 李坚, 等. 9,9-二(丙酸二甲氨基乙酯)芴共聚物的合成及荧光性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(10): 1-7.
- [6] 徐延明. 羧酸型聚芴/二氧化钛杂化材料的制备及应用[D]. 常州: 常州大学, 2016.
- [7] 方志国, 李坚, 张杰. Pd(OAc)₂/DABCO 催化体系在聚-9,9-二辛基芴合成中的应用[J]. 化工新型材料, 2009, 11(38): 113-116.
- [8] COAKLEY K M, MCGEHEE M D. Conjugated polymer photovoltaic cells[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(23): 4533-4542.
- [9] PETRELLA A, TAMBORRA M, CURRI M L, et al. Colloidal TiO₂ nanocrystals/MEH-PPV nanocomposites: photo(electro)chemical study[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(4): 1554-1562.
- [10] 孙凯, 何志群, 梁春军. 多温度阶梯退火对有机聚合物太阳能电池器件性能的影响[J]. 物理学报, 2014, 63(4): 48801-48807.
- [11] HU Q, LIU Y, LI Y, et al. Efficient and low-temperature processed perovskite solar cells based on a cross-linkable hybrid interlayer[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(36): 18483-18491.

(责任编辑: 李艳)